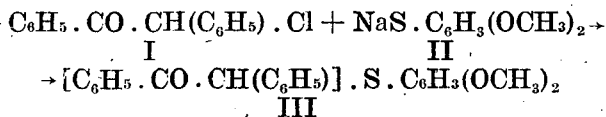


Versuche zur Oximierung des 3,4-Dimethoxy-Phenyl-Desyl-Sulfids.

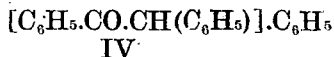
ELEMÉR VINKLER und † KAMILL AUTHÉRIED.

(Eingegangen am 22. März 1943.)

In einer früheren Mitteilung (1) haben wir festgestellt, dass das Oximieren der substituierten Phenacyl-phenyl-sulfide — im Sinne der *Meisenheimer'schen* Regel — zu *anti*-Phenyl-oximen führt. Auf Grund gewisser Erfahrungen über die abstossende Wirkung voluminöser Substituenten auf das Oximhydroxyl (2) hofften wir ein *syn*-Phenyl-oxim durch Einführung von einem Phenylrest in die der oximierte Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe zu erreichen. Daher bauten wir aus Desylchlorid I (3) und 3,4-Dimethoxy-thiophenol-Natrium II die Verbindung III (ω -3,4-Dimethoxy-phenyl-thio(ω -phenyl)-aceto-phenon, oder kürzer: 3,4-Dimethoxy-phenyl-desyl-sulfid) auf.

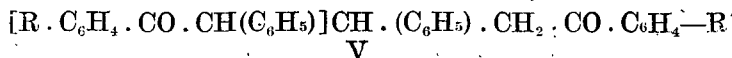


Verschiedene Oximierungsversuche an unserer Verbindung versagten aber völlig. Wendeten wir eine energische Einwirkung an, (4) wie es *Köhler* (5) beim — hinsichtlich der Lage der Carbonylgruppe analog strukturierten — ω , ω -Diphenyl-acetophenon IV



mit Erfolg vorgenommen hat, so erfolgte eine Spaltung der Thioätherbindung unter Bildung von Tetramethoxydiphenyldisulfid.

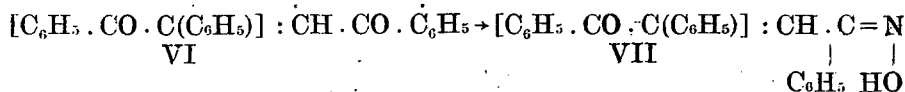
Inzwischen erschien eine Abhandlung von *W. Diltthey* und *W. Schneider-Windmüller* über „Reaktionsträge Carbonylgruppen“ (6), in welcher die Autoren verschiedene Reaktionen der Carbonylgruppen von 1,2,3,5-Tetraphenylpentandion-(1,5)-Abkömmlingen V untersuchten.



Sie fanden, dass bereits bei der Stammsubstanz (R und R' = H), in welcher die Lage der einen Carbonylgruppe mit der Lage der Carbonylgruppe unserer Verbindung III übereinstimmt, diese Carbonylgruppe der Oximierung nicht zugänglich ist.

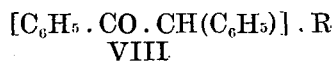
Eine gewissermassen hier anzugliedernde, doch wegen der Doppelbindung etwas weiter stehende Analogie besteht im Verhal-

ten des *cis*-Phenyl-dibenzoyl-äthylens (7) VI,



welches auch nur an der relativ unbehinderten Carbonylgruppe oximiert werden konnte VII.

Im allgemeinen können wir also behaupten, dass Carbonylgruppen in der Einbauunsart VIII



angesichts der Oximierung schwer behindert sind, wenn sie auch in gewissen Fällen (ω, ω -Diphenyl-acetophenon) durch energische Einwirkung der Oximierung zugänglich waren.

Versuche.

ω -(3,4-Dimethoxy-phenyl-thio)- ω -phenyl-acetophenon. III. Eine Lösung von 0,12 g Natrium in 6 ccm abs. Alkohol wurde mit 0,85 g 3,4-Dimethoxy-thiophenol (8) versetzt. Nach 10 Minuten fällten wir das Mercaptid in Form weisser Krystalle durch ratenweise Zugabe von etwa 20 ccm abs. Aether aus, filtrierten es schnell und wuschen es mit abs. Aether. Das so gewonnene Mercaptid gaben wir zu einer Lösung von 1,1 g Desylchlorid (3) in 7 ccm abs. Alkohol. Nach viertelständigen Schütteln erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei, worauf nach Zusatz von wenig Alkohol noch eine Weile geschüttelt wurde. Nachher fügten wir langsam das mehrfache Volum Wasser hinzu, um das Ausscheiden des Produktes zu vervollständigen. Ausbeute an Rohprodukt 1,6 g (92% d. Th.). Zur Analyse krystallisierte man aus Benzol. Feine, schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 103°.

4,408 mg Subst.: 11,653 mg CO₂, 2,190 mg H₂O

C₂₂H₂₀O₂S (364,44) Ber. C 72,50 H 5,53 Gef. C 72,10 H 5,56

Oximierungsversuche. a) Zu einer Aufschlammung von 1,1 g Keton (III) und 0,63 g salzsaurem Hydroxylamin gab man die konz. wässrige Lösung von 0,36 g Natronlauge. Nach 5-tägigem Stehen konnte das unveränderte Keton isoliert werden. b) Zu einer Lösung von 1,1 g Keton in 10 ccm siedendem Alkohol wurden 0,9 g fein gepulvertem Bariumcarbonats und 0,63 g salzsaures Hydroxylamin zugefügt. Nach 4 stündigem Kochen konnte nur die unveränderte Ausgangsverbindung isoliert werden. c) Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Keton gab man 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 9 Mol. Kalilauge (in wenig Wasser gelöst). Man kochte eine Stunde, neutralisierte mit Kohlensäure unter Eiskühlung. Durch Zusatz von vielem Wasser fiel ein dunkles Öl aus. Dieses wurde in Aether aufgenommen, die Aether-Lösung getrocknet, eingedampft und das zurückgebliebene Öl aus wenig Alkohol krystallisiert. Nach wiederholtem Krystallisieren aus Alkohol erwies sich die gewonnene Verbindung vom Schmp. 87–89°, als (3,3',4,4'-Tetrameithoxy)-diphenyl-disulfid. (Misch-Schmp.).

4,585 mg Subst.: 9,532 mg CO₂, 2,300 mg H₂O

C₁₆H₁₈O₄S₂ (338,42) Ber. C 56,78 H 5,36 Gef. C 56,70 H 5,61

Die Mikroanalysen wurden von Frl. Dr. M. Kovács-Oskolás durchgeführt. Es sei ihr auch an dieser Stelle gedankt.

Schrifttum.

1. E. Vinkler u. †K. Autheried: Acta chem. physik. Univ. Szeged 2 (1948), 50.
2. W. Hückel u. M. Sachs: Chem. Zentralbl. 1932, II. 339.
3. G. Schroeter: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42, (1909), 2348.
4. S. Versuchsteil.
5. F. P. Kohler: Chem. Zentralbl. 1906, II. 1061.
6. W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller: J. prakt. Chem. (2) 159 (1942), 273. ff.
7. A. H. Blatt: Chem. Zentralbl. 1939, I. 617.
8. K. Fries, H. Koch u. H. Stückenbrock: Liebigs Ann. Chem. 468 (1928), 173.

Contribution from the Experimental Physical Institute of the University of Szeged.
Director: Prof. PAUL FRÖHLICH.

The Dependence of the Emission of Gelatineous Dyestuffs on the Ground Concentration.

by P Ször (Szeged, Hungary).

(Received 4. XI. 1948.)

Introduction.

It is well known that the optical properties of gelatineous dyestuffs depend also on the method of preparation (1). Therefore P. Fröhlich and P. Ször (2) carried out investigations in order to know the dependence of absorption on ground concentration. They discovered that this plays an important part from the point of view of absorption, because the absorption coefficient of rigid gelatineous dyestuff is independent of its thickness and concentration, but depends on ground concentration alone.

In this paper I have investigated the influence of ground concentration on the emission of rigid gelatineous dyestuffs. I carried out my researches chiefly on natrium fluorescein. The gelatine plates painted with natrium fluorescein have no measurable phosphorescence emission, therefore I could only examine fluorescence.

Experimental.

The measurements were carried out by means of the following arrangement. (Fig. 1.) The arrangement consisted of a light source (L) and a spectral photometer (König—Martens). The plate to be investigated was placed before the light so that the plane of plate and the beam of light formed an angle of 45° . The photometer (K) was placed perpendicularly in the direction of the beam of light. The fluorescence emission was focussed on to the photometer by means of a lens. The plate was put into a blackened metal holder to avoid the dissipation of light from the plate.

The intensity of emission was measured by comparing it with the intensity of a tungsten-filament lamp (36 W, 12 V), (L), the spectral energy dis-